

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : B32B 7/12, C09J 123/28, 151/08, 167/04	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/18500	(43) Date de publication internationale: 20 juin 1996 (20.06.96)
---	----	--	--

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/01641

(22) Date de dépôt international: 11 décembre 1995 (11.12.95)

(30) Données relatives à la priorité:  
94/15052 14 décembre 1994 (14.12.94) FR(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF  
ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800  
Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BUSSI, Philippe  
[FR/FR]; 6, rue Bernard-Gombert, F-27300 Bernay (FR).  
RENOUARD, Philippe [FR/FR]; Le Petit Boisney, F-27800  
Brionne (FR).(74) Mandataire: TREUIL, Claude; Elf Atochem S.A., Dépt.  
Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10, F-  
92091 Paris-La Défense Cédex (FR).(81) Etats désignés: AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW,  
MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ,  
TM, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE,  
CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG), brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD,  
SZ, UG).

Publiée

*Avec rapport de recherche internationale.**Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si de telles modifications sont  
reques.*(54) Title: POLYOLEFIN/FLUOROPOLYMER ADHESION BINDER, METHOD USING SAME FOR MAKING A COMPOSITE  
MATERIAL, AND RESULTING COMPOSITE MATERIAL(54) Titre: LIANT D'ADHESION DE POLYOLEFINES ET DE POLYMERES FLUORES, PROCEDE DE FABRICATION DE  
MATERIAU COMPOSITE LE METTANT EN ŒUVRE ET MATERIAU COMPOSITE AINSI OBTENU

(57) Abstract

A polyolefin/fluoropolymer adhesion binder including at least one optionally grafted aliphatic polyester, preferably poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), and at least one halogenated and preferably chlorinated polyolefin, for making composite materials, generally prepared by coextrusion, including the basic unit polyolefins/binder/fluoropolymers.

(57) Abrégé

L'invention concerne un liant d'adhésion des polyoléfines et des polymères fluorés, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un polyester aliphatique greffé ou non, de préférence la poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), et au moins une polyoléfine halogénée, de préférence chlorée pour la réalisation de matériaux composites, préparés en général par coextrusion, comprenant le motif élémentaire polyoléfines/liant/polymères fluorés.

BEST AVAILABLE COPY

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brsil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

**DESCRIPTION****LIANT D'ADHESION DE POLYOLEFINES ET DE POLYMERES FLUORES,  
PROCEDE DE FABRICATION DE MATERIAU COMPOSITE LE METTANT EN  
OEUVRE ET MATERIAU COMPOSITE AINSI OBTENU****5      DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention a pour objet un liant d'adhésion pour polyoléfines et polymères fluorés dont l'adhérence mutuelle est très réduite, voire nulle en l'absence de liant.

**TECHNIQUE ANTERIEURE**

**10      Les polyoléfines thermoplastiques, et notamment le polyéthylène (PE),**  
présentent de nombreuses applications dues à leur mise en oeuvre aisée, leur faible coût et leurs bonnes propriétés mécaniques ; à titre d'exemple d'application, on peut citer des objets moulés, extrudés, soufflés tels que plaques, tubes, corps creux, films, etc. Cependant, leur imperméabilité aux solvants, notamment aux hydrocarbures et  
**15      aux essences, n'est pas excellente.**

Les polymères fluorés sont connus pour leur bonne tenue thermique (température de fusion supérieure à 120 °C), leur résistance chimique, notamment aux solvants, résistance aux intempéries et aux rayonnements, U.V. par exemple, leur imperméabilité aux gaz et aux liquides, leur qualité d'isolants électriques. Cependant,  
**20      leur adhérence réduite voire nulle sur de nombreux polymères tels que par exemple**  
polyamides, polyoléfines, polystyréniques est connue et limite leur utilisation pour la réalisation de matériaux composites ou nécessite l'emploi de liant d'adhésion entre les polymères que l'on veut faire adhérer.

Des matériaux composites polyoléfine/polymère fluoré seraient une solution  
**25      économique et performante pour la réalisation d'objets en contact direct avec des**  
produits chimiques, solvants, hydrocarbures, huiles et essences, car de telles structures feraient usage des remarquables propriétés barrière des polymères fluorés. Ainsi, on peut envisager des tubes composites pour le transport d'essences ou des bidons composites pour le stockage de produits chimiques. Pour un matériau  
**30      composite multicouche comprenant au moins 2 couches adjacentes de polymères qui**  
n'adhèrent pas, le décollement des couches durant l'étape de mise en forme (ou durant la durée de vie de l'objet) peut entraîner une baisse des propriétés mécaniques de la structures multicouche et laisser un passage aux produits chimiques dont on veut pourtant empêcher la perméation à travers la structure ainsi que la condensation  
**35      éventuelle des gaz à l'interface avec pour conséquence inéluctable la déformation**  
irréversible du matériau.

Un liant d'adhésion est également utile pour compenser les différences de retrait des différents matériaux de la structure multicouche.

## EXPOSE DE L'INVENTION

Le liant d'adhésion des polyoléfines et des polymères fluorés, objet de la présente demande, comprend au moins un polyester aliphatique greffé ou non, de préférence la poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), et au moins une polyoléfine halogénée, de préférence chlorée.

Par polyesters aliphatiques, on entend les polymères dérivant d'esters cycliques ou de lactones de formule  $-(O-R_1-CO)_n-$  et ceux dérivant de diols et de diacides carboxyliques de formule  $-(O-R_2-O-CO-R_3-CO)_n-$  dans lesquelles  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  représentent des motifs alkylènes substitués ou non. Leur masse moléculaire moyenne en poids  $\overline{M}_w$  est en général comprise entre 10.000 et 150.000, et de préférence entre 30.000 et 90.000.

La synthèse des polyesters aliphatiques  $-(O-R_1-CO)_n-$  et  $-(O-R_2-O-CO-R_3-CO)_n-$  est par exemple décrite dans l'ouvrage : Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (EPSE), 2nd Edition, Volume 12, Rubrique Polyester, édité par Wiley Interscience. Les polyesters dérivant d'esters cycliques sont particulièrement décrits aux pages 36-41.

Le polyester aliphatique peut être choisi parmi les polylactones telles que la polycaprolactone ou la polypivalolactone ou la polyenantholactone ou le polycaprilolactone.

On peut greffer sur le polyester aliphatique au moins un monomère choisi parmi :

- les acides carboxyliques insaturés, leurs sels, leurs esters, leurs anhydrides ;
- les produits insaturés portant des fonctions époxydées ;
- les esters vinyliques ;
- le styrène et ses dérivés.

A titre d'exemple, on peut citer :

- l'acide (méth)acrylique, l'acide fumarique, l'acide mésaconique ;
- les (méth)acrylates d'alkyles tels que le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de tertibutyle ou l'acrylate d'hydroxyéthyle ;
- l'anhydride citraconique, l'anhydride itaconique, l'anhydride tétrahydrophtalique, l'anhydride méthyl-2 maléique, l'anhydride diméthyl-2,3 maléique et l'anhydride maléique ;

- les esters et les éthers de glycidyle aliphatiques tels que, le (méth)acrylate de glycidyle, le maléate de glycidyle, l'itaconate de glycidyle, le vinylglycidyléther, l'alkylglycidyléther.

On peut citer aussi les esters et les éthers de glycidyle alicycliques tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidylcarboxylate, le cyclohexène-4-glycidyl carboxylate, le 5-norbornène-2-méthyl-2-glycidyl carboxylate et

l'endocis-bicyclo (2,2,1)-5-heptène-2,3 diglycidyl dicarboxylate, le vinylcyclohexène monoxyde, le METHB ;

- l'acétate de vinyle.

Le greffage peut s'effectuer en extrudeuse à l'état fondu en présence  
5 d'initiateurs radicalaires.

La quantité de monomère greffé est en général inférieure à 15 % en poids du polyester aliphatique non greffé.

Il est bien connu que les polyesters aliphatiques et en particulier la polycaprolactone est sensible à l'attaque de radicaux initiés par décomposition  
10 thermique d'initiateurs appropriés comme des peroxydes. En l'absence de tout autre réactif, cette attaque radicalaire conduit à la modification de l'architecture moléculaire du produit de départ par branchement les unes avec les autres des chaînes du polymère : cette modification est appelée branchement long et, si la quantité de radicaux produits est suffisante, elle conduit à la réticulation du polymère.

De plus, les polyesters aliphatiques tels que les polylactones, obtenues généralement par des réactions de polycondensation, présentent des chaînes moléculaires linéaires et, de ce fait, au-delà du point de fusion de leurs zones cristallines, une viscosité de fusion très faible, généralement incompatible avec une  
20 bonne manipulabilité du produit en sortie, par exemple, d'une extrudeuse. De plus, cette faible viscosité de fusion peut être préjudiciable à une bonne compatibilité ou une bonne miscibilité de ce produit même avec des polymères réputés miscibles ou compatibles et, de ce fait, être préjudiciable à l'action de compatibilisation désirée des mélanges de polymères. Le greffage à l'état fondu, en extrudeuse, par l'intermédiaire d'initiateurs radicalaires, permet, du fait des réactions de branchement parallèles à la  
25 réaction de greffage, d'augmenter considérablement la viscosité du polymère et de la rendre plus apte au mélangeage ultérieur.

Par exemple, le greffage à l'état fondu, en extrudeuse, de la poly( $\epsilon$ -caprolactone), se déroule dans une extrudeuse bi-vis corotative présentant un profil de températures comme décrit dans le tableau ci-dessous:

30

Zone d'intro- duction de la PCL	Zone d'injection des réactifs	ZONES DE REACTION		Zone de dégazage		Filière de sortie
20°C	120°C	210°C	210°C	220°C	220°C	220°C

La zone d'introduction de la polycaprolactone est maintenue basse ( 20°C ) du fait du bas point de fusion du produit ( 60°C ) afin d'éviter des bouchages à la goulotte d'alimentation et un bon transport du produit.

La vitesse de vis est typiquement de 200 tours/minutes pour un débit d'extrusion d'environ 10 kg/h.

Les produits volatils de la réaction sont éliminés en zone de dégazage sous un vide maximum.

5 La température des zones de réaction est adaptée à l'initiateur radicalaire utilisé et au temps de séjour des réactifs de telle façon que tout l'initiateur radicalaire se soit décomposé au moins à 99,9%. Elles sont typiquement de 210°C pour des initiateurs comme le DHBP ( 2,5-diméthyl 2,5(ditertiobutylperoxy)hexane ) ou le DICUP (peroxyde de dicumyle), de 190°C pour le TMCH (1,1-di(terbutylperoxy)-3,3,5-  
10 triméthylcyclohexane) ou de 175°C pour le peroxyde de benzoyle.

Pour greffer les polyesters aliphatiques, les initiateurs radicalaires utilisables sont nombreux, on peut citer, par exemple, les peroxydes de diacycle, les peroxydes dérivés de composés cétoniques, les peroxydicarbonates, les peroxyesters, les peroxydes de dialkyle, les peroxydes de dérivés organosulfonyles, les peroxycétales.

15 L'initiateur radicalaire est usuellement dilué dans un solvant (par exemple le trichlorobenzène) mais il peut être utilisé tel que s'il est liquide (par exemple le DHBP). Il est généralement injecté par l'intermédiaire d'une pompe doseuse dans le polyester aliphatique fondu à une température suffisamment basse pour que l'initiateur puisse se mélanger convenablement dans la masse fondue avant de commencer à se  
20 décomposer et à réagir. Il peut également être introduit en mélange avec une poudre d'un polymère approprié au même endroit que les granulés du polyester aliphatique par l'intermédiaire d'un doseur approprié.

Les monomères sont généralement injectés dans la masse fondue par l'intermédiaire d'une pompe doseuse, s'ils sont liquides, dans la même zone d'injection  
25 que celle de l'initiateur radicalaire. Parfois, le monomère peut servir de solvant à l'initiateur radicalaire.

Lorsque les monomères sont sous forme solide, ils sont généralement introduits au même endroit que les granulés de polyester aliphatique par l'intermédiaire d'un doseur approprié.

30 Par polyoléfines susceptibles d'être halogénées, on entend les polymères qui dérivent d'au moins 50 % en poids de motifs issus d'hydrocarbures aliphatiques insaturés de formule  $C_nH_{2n}$  appelés oléfines et plus particulièrement d' $\alpha$ -oléfines. A titre d'exemple, on peut citer le polyéthylène (PE), le polypropylène(PP). Par polyoléfines, on entend également les mélanges de polymères contenant au moins 50  
35 % en poids d'au moins un polymère d'oléfines tel que défini précédemment.

Par polyoléfines halogénées, on entend les polyoléfines dont au moins un atome d'hydrogène est substitué par un atome d'halogène. Les polyoléfines halogénées

selon l'invention contiennent au moins 10 % en masse d'atomes d'halogène par rapport à la masse totale de la polyoléfine halogénée.

Leur masse moléculaire moyenne en poids  $\overline{M}_w$  dépend de celle de la polyoléfine non halogénée. Elle est en général comprise entre 10.000 et 200.000.

5 Parmi les polyoléfines halogénées, on peut tout particulièrement citer les polyéthylène (PE) et polypropylène (PP) chlorés, et notamment celles dont le taux de chlore est compris entre 10 et 50 % en poids.

La chloration du PE est par exemple décrite dans EPSE, Volume 6, pages 495-511.

10 Dans le liant d'adhésion selon l'invention, le rapport massique du ou des polyesters aliphatiques à la ou aux polyoléfines halogénées est en général compris entre 0,05 et 1,20. Lorsque le liant est à base de PE et/ou de PP chloré et de PCL, le rapport massique PCL/PE et/ou de PP chloré est compris entre 0,05 et 1,20, de préférence entre 0,10 et 0,45.

15 En sus de polyester(s) aliphatique(s) et de polyoléfine(s) halogénée(s), le liant d'adhésion peut inclure d'autres polymères présents en quantité minoritaire dans le mélange, afin de modifier les propriétés rhéologiques, ou mécaniques, ou de résistance chimique, ou de tenue thermique du liant.

20 Par quantité minoritaire, on entend une quantité d'un ou plusieurs autres polymères telle que le rapport massique de cette quantité à la masse de polyester(s) aliphatique(s) et de polyoléfine(s) halogénée(s) soit inférieure à 1 et de préférence inférieure à 0,25.

25 Le liant d'adhésion peut être également formulé pour contenir des additifs comme par exemple des stabilisants, des agents ignifugeants, des charges renforçantes ou non, des pigments, des plastifiants ou autres. Un descriptif non exhaustif des additifs utilisables par l'homme de l'art est disponible dans le *Plastics Compounding Redbook* (ISSN 0148-9119) édité chaque année par la revue technique *Plastics Compounding*.

30 La demande a également pour objet les procédés de fabrication des liants d'adhésion définis ci-dessus.

35 Les liants peuvent être obtenus par mélange à l'état fondu des différents constituants par exemple dans une extrudeuse, un mélangeur ou un malaxeur. On préfère soumettre les constituants à fort cisaillement durant le mélange, afin d'assurer un mélange homogène. Lors de l'opération de mélange, on choisit une température permettant d'assurer la fusion du polymère présentant le point de fusion le plus élevé, mais en dessous de la température où la dégradation thermique du liant devient excessive. L'opération du mélange des éléments constitutifs du liant peut être réalisée par exemple dans une extrudeuse de granulation, afin de pouvoir disposer de

granulés utilisables dans d'autres machines de transformation des plastiques. Le liant peut être également obtenu in situ dans les extrudeuses des machines de transformation permettant d'obtenir des structures composites multicouches, par exemple selon le procédé de coextrusion, ou de coextrusion soufflage.

5 La présente demande concerne également l'utilisation des liants d'adhésion définis plus haut pour la réalisation de matériaux composites comprenant au moins l'association polyoléfine/liant/polymère fluoré, tels que films, tubes, flacons, réservoirs multicouches destinés notamment à être en contact avec des produits chimiques, solvants, hydrocarbures, essences. Les matériaux composites multicouches sont  
10 généralement obtenus par coextrusion, mais on peut aussi coextruder une structure polyoléfine/liant (ou polymère fluoré/liant) que l'on viendra ensuite recouvrir d'une couche de polymère fluoré (ou de polyoléfine).

Les matériaux composites multicouches utilisant les liants selon l'invention présentent le motif élémentaire tricouche polyoléfine/liant/polymère fluoré (structures à  
15 trois couches) mais ce motif peut être répété pour donner par exemple la structure polyoléfine/liant/polymère fluoré/liant polyoléfine (structures à cinq couches).

Une ou plusieurs des couches de ces structures multicouches peut être constituée, totalement ou en partie, de matériaux rebroyés, c'est-à-dire de matériaux obtenus en broyant les objets multicouches vierges ou les chutes issues de la  
20 production de ces objets.

Par polyoléfines sur lesquelles on fait adhérer le liant défini plus haut, on entend les polymères qui dérivent d'au moins 50 % en poids de motifs issus d'hydrocarbures aliphatiques insaturés de formule  $C_nH_{2n}$  appelés oléfines et plus particulièrement d' $\alpha$ -oléfines. A titre d'exemple, on peut citer

25 \* les polyoléfines thermoplastiques et plus particulièrement les grades de polyéthylène (PE) tels que HD, LLD, VLD, ULD, UHMW, les différents polypropylènes (PP) homo- et copolymères, statistiques ou non,

\* les élastomères thermoplastiques polyoléfiniques (TPO) qui sont des mélanges physiques réalisés à partir de polyoléfines ; on distingue ceux qui contiennent plus de  
30 60% de polypropylène et ceux dont la phase élastomère est prépondérante (plus de 70 %), celle-ci pouvant être réticulée ou non ; on citera en particulier les EPR, EPDM,

\* les copolymères contenant plus de 50 % en poids d'éthylène tels que les copolymères et notamment terpolymères dérivant d'éthylène et d'acétate(s) d'alkyle(s), d'éthylène et de (meth)acrylate(s) d'alkyle(s).

35 \* ainsi que tous les produits précédents greffés avec par exemple au moins un anhydride d'acide dicarboxylique insaturé tel que l'anhydride maléique, avec des silanes, des composés comprenant des groupement époxy tels que le méthacrylate de glycidyle.



Par polymère fluoré sur lequel on fait adhérer le liant défini plus haut, on désigne tous les polymères contenant au moins 85 % molaires, et, de préférence, au moins 90 % molaires d'unités monomériques dérivées du fluorure de vinyle et/ou du fluorure de vinylidène. Les polymères de fluorure de vinyle et/ou de vinylidène qui  
5 conviennent à la réalisation des structures multicouches selon l'invention comprennent donc aussi bien des homopolymères de fluorure de vinyle et du fluorure de vinylidène, que les copolymères du fluorure de vinyle ou de vinylidène contenant des unités monomériques dérivées d'un ou de plusieurs comonomères. On donne la préférence aux polymères contenant au moins 90 % molaires d'unités monomériques dérivées  
10 respectivement du fluorure de vinyle ou du fluorure de vinylidène, le complément éventuel étant constitué de préférence d'unités monomériques dérivées d'autres oléfines fluorées, tels que le fluorure de vinylidène, le fluorure de vinyle, le trifluoréthylène, le chlorotrifluoréthylène et l'hexafluoropropylène. Des polymères fluorés particulièrement préférés sont l'homopolymère du fluorure de vinyle et, plus  
15 particulièrement encore l'homopolymère du fluorure de vinylidène.

Par polymère fluoré on entend également des mélanges d'au moins 50 % en volume, de préférence 70 % en volume, avec les autres polymères.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si ces polymères fluorés et oléfiniques contenaient des plastifiants, charges, pigments, stabilisants, renforçants choc, etc.

## 20 MANIERES DE REALISER L'INVENTION

### **Exemples 1 à 45 liants d'adhésion et matériaux multicouches les mettant en oeuvre**

#### **A) Matériaux utilisés :**

Le PVDF est un homopolymère de VF2 de fluidité 8 g/10 min à 230°C sous 5 kg  
25 (norme ISO 1133) (KYNAR® 4000HD).

La polyoléfine PE1 est un PEHD de densité 0,951 et de fluidité 2 g/10 min à 190°C sous 2,16 kg (norme ISO 1133)(Lacqtène® 2020 SN 51).

La polyoléfine PE2 est un PEHD de densité 0,952 et de fluidité 0,3 g/10 min à 190°C sous 2,16 kg (norme ISO 1133)(Lacqtène® 2003 SN 53).

30 La poly(ε-caprolactone) PCL a une viscosité de fusion à 190 °C supérieure à 1000 Pa.s à un cisaillement de 10 s<sup>-1</sup> et supérieure à 300 Pa.s à un cisaillement de 1000 s<sup>-1</sup>(CAPA® 680 ).

La polyoléfine halogénée (PECl1) est un polyéthylène chloré de densité 1,20 et contenant 40 % en masse de chlore (TYRIN® BH 9000). Cette polyoléfine est  
35 caractérisée par une viscosité de fusion de 1700 Pa.s à un cisaillement de 145 s<sup>-1</sup> à 190°C.

La polyoléfine halogénée (PECl2) est un polyéthylène chloré de densité 1,10 et contenant 25 % en masse de chlore(TYRIN® CM 674). Cette polyoléfine est

caractérisée par une viscosité de fusion de 1250 Pa.s à un cisaillement de  $145 \text{ s}^{-1}$  à  $190^\circ\text{C}$ .

La polyoléfine halogénée (PPCI1) est un polypropylène chloré de densité 1,12 contenant 26 % en masse de chlore et de température de fusion  $100^\circ\text{C}$  (HARDLEN® 13 LP).

La polyoléfine halogénée (PPCI2) est un polypropylène chloré de densité 1,17 et contenant 34 % en masse de chlore et de température de fusion  $85^\circ\text{C}$  (HARDLEN® 17 LP).

La polyoléfine PP est un copolymère bloc éthylène, propylène à 8 % en masse d'éthylène et d'indice de fluidité 12 g/10 min à  $230^\circ\text{C}$  sous 2,16 kg (norme ISO 1133)(PP 3120 MR 5 commercialisé par la société Appryl).

La polyoléfine EPDM est un terpolymère éthylène-propylène-diène formulé avec du noir de carbone, une huile de paraffine et un système de vulcanisation (des insaturations diéniques) au soufre contenant 58 % en masse d'éthylène et 9 % de diène. Sa viscosité Mooney ML (1+4) à  $125^\circ\text{C}$  est de 36 (VISTALON® 6630).

La poly( $\epsilon$ -caprolactone) greffée (PCLgGMA) correspond à la PCL décrite ci-dessus dont le taux de GMA est égal 1,4 % de la masse totale de polymère greffé.

#### B) Préparation des films de liant :

Les liants sont obtenus par mélange sur une extrudeuse double vis contrarotative permettant l'obtention d'un fort taux de cisaillement. Le jonc issu de la filière est refroidi à l'air libre avant d'être granulé. Le temps de séjour dans l'extrudeuse est de l'ordre de deux minutes. Les granulés issus de l'extrusion sont ensuite pressés de façon à réaliser des films de liant d'épaisseur comprise entre 100 à 200  $\mu\text{m}$ . Cette opération est réalisée sur une presse de laboratoire dans les conditions suivantes :

- les granulés sont placés 1 min 30s sous la presse chaude réglée à la pression minimale et à une température suffisante pour assurer la fusion du polymère,
- la pression est augmentée de façon à éliminer les traces d'air au sein du film et maintenue durant 2 min 30 s,
- enfin, les films ainsi formés sont refroidis sous presse froide,

- l'épaisseur des films obtenus est de l'ordre de 100 à 200  $\mu\text{m}$ .

#### C) Préparation des structures multicouches :

Des films tricouches polymère A / liant / polymère A où le polymère A = PE, PP, EPR, EPDM, PVDF sont ensuite préparés sur une presse chauffante afin de souder les films plastiques entre eux. L'assemblage est soumis à une pression de 200 kPa et à une température de  $220^\circ\text{C}$  durant 1 minute. Ces structures symétriques permettent d'assurer que l'on mesure bien l'adhésion polymère A / liant.

**D) Test de pelage :**

24 heures après la préparation des échantillons multicouches, on effectue les tests de pelage sur les structures multicouches décrites ci-dessus sur un dynamomètre à une vitesse de 200 mm/min et pour un angle de pelage de 180°. L'adhésion mesurée est exprimée en g/cm. On utilise la correspondance suivante :

Adhésion interfaciale > 10000 g/cm (structure indélaminable)	++++
6000 g/cm < adhésion interfaciale < 10000 g/cm	+++
3000 g/cm < adhésion interfaciale < 6000 g/cm	++
1000 g/cm < adhésion interfaciale < 3000 g/cm	+
Adhésion interfaciale < 1000 g/cm	0

**Exemples 1 à 7 liant à base de PECI1 et de PCL - adhésion sur PE & PVDF**

10

Ex.	Composition du liant (en masse)		Adhésion côté PE1		Adhésion côté PVDF	
	PECI 1	PCL	1 passage sur extrudeuse bavis	2 passages sur extrudeuse bavis	1 passage sur extrudeuse bavis	2 passages sur extrudeuse bavis
1	0	100	0	0	++++	++++
2	50	50	+	+	++++	++++
3	60	40	++	++	++++	++++
4	70	30	++	++	++++	++++
5	80	20	++	++	+++	+++
6	90	10	++	++	+	+
7	100	0	0	0	0	0

**Exemples 8 à 14 liant à base de PECI2 et de PCL - adhésion sur PE & PVDF**

15

Ex.	Composition du liant		Adhésion côté PE1		Adhésion côté PVDF	
	PECI2	PCL	1 passage sur extrudeuse bavis	2 passages sur extrudeuse bavis	1 passage sur extrudeuse bavis	2 passages sur extrudeuse bavis
8	0	100	0	0	++++	++++
9	50	50	0	0	++++	++++
10	60	40	++	++	++++	++++
11	70	30	++	++	++++	++++
12	80	20	+++	++++	++++	++++
13	90	10	++++	++++	++++	++++
14	100	0	++++	++++	0	0

Exemples 15 à 22 (comparatifs) liant à base de PE2 / PCL - adhésion sur PE & PVDF .

Ex.	Composition du liant		Adhésion côté PE1		Adhésion côté PVDF	
	PE2	PCL	1 passage sur extrudeuse bivis	3 passages sur extrudeuse bivis	1 passage sur extrudeuse bivis	3 passages sur extrudeuse bivis
15	0	100	0	0	++++	++++
16	10	90	0	0	++++	++++
17	20	80	0	0	++++	++++
18	30	70	0	0	++++	++++
19	70	30	++++	++++	0	0
20	80	20	++++	++++	0	0
21	90	10	++++	++++	0	0
22	100	0	++++	++++	0	0

Exemples 23 & 24 liant à base de PECI2 / PCL - adhésion sur PP & PVDF

5

Exemple	Composition du liant		Adhésion sur PP	Adhésion sur PVDF
	PECI2	PCL	1 passage sur extrudeuse bivis	
23	50	50	++	++++
24	60	40	++	++++

Exemples 25 à 29 liant à base de PECI2 / PCL - adhésion sur EPDM & PVDF

Exemple	Composition du liant		Adhésion côté EPDM	Adhésion côté PVDF
	PECI2	PCL	2 passages sur extrudeuse bivis	2 passage sur extrudeuse bivis
25	0	100	0	++++
26	60	40	+	++++
27	70	30	+	++++
28	80	20	+++	++++
29	100	0	0	0

10 Exemples 30 à 34 liant à base de PECI1 / PCL - adhésion sur EPDM & PVDF

Exemple	Composition du liant		Adhésion côté EPDM	Adhésion côté PVDF
	PECI1	PCL	2 passages sur extrudeuse bivis	2 passage sur extrudeuse bivis
30	0	100	0	++++
31	60	40	+	++++
32	70	30	++	++++
33	80	20	++	+++
34	100	0	0	0

Exemple 35 liant à base de PPCI1 et de PCL - adhésion sur PP & PVDF :

Ex.	Composition du liant		Adhésion sur PP		Adhésion sur PVDF	
	PPCI1	PCL	1 passage	3 passages	1 passage	3 passages
35	70	30	+	+	+	+

Exemples 36 & 37 liant à base de PECI 2 / PCL / PE2 - adhésion sur PE & PVDF

5

Exemple	Composition du liant			Adhésion PE2	Adhésion PVDF
	PECI2	PCL	PE2	2 passages	
36	73	18	9	++++	+++
37	67	17	16	++++	+++

Exemples 38 & 39 liant à base de PECI1 / PCL / PE2 - adhésion sur PE & PVDF

Exemple	Composition du liant			Adhésion PE2	Adhésion PVDF
	PECI1	PCL	PE2	2 passages	
38	64	27	9	+++	++
39	58	25	17	+++	++

10 Exemples 40 & 41 liant à base de PECI 2 / PCLgGMA - adhésion sur PE & PVDF

Exemple	Composition du liant		Adhésion PE2	Adhésion PVDF
	PECI2	PCLg GMA	2 passages	
40	70	30	++	+++
41	80	20	++	+++

Exemples 42 & 43 liant à base de PECI1 / PCLgGMA - adhésion sur PE & PVDF

15

Exemple	Composition du liant		Adhésion PE2	Adhésion PVDF
	PECI1	PCL	2 passages	
42	60	40	+++	+++
43	70	30	+++	+++

Exemple 44 liant à base de PECI 2 / PCLgGMA / PE2 - adhésion sur PE & PVDF

Exemple	Composition du liant			Adhésion PE2	Adhésion PVDF
	PECI2	PCLgGMA	PE2	2 passages	
44	73	18	9	++++	++

20

**Exemple 45 liant à base de PECI1 / PCLgGMA / PE2 - adhésion sur PE & PVDF**

Exemple	Composition du liant			Adhésion PE2	Adhésion PVDF
	PECI1	PCLgGMA	PE2	2 passages	
45	64	27	9	++++	++

**Exemples d'utilisation de matériaux multicouches****Exemple 46 Complexes PE2 / Liant d'adhésion / PVDF utilisables comme barrière**5 **aux essences ou autres fluides :**

On réalise un film tricouche PE2 (250 µm) / Liant (50 µm) / PVDF (100 µm) - soit 400 µm d'épaisseur totale - selon la technique classique de coextrusion au travers d'une filière adaptée. Le liant d'adhésion est constitué de 48 % en masse de PECI2, 39 % de PCL et 13 % de PE2. Le PVDF utilisé est identique à celui des exemples  
10 précédents. La perméabilité de cette structure est testée à 23°C dans une cellule étanche par la méthode de perte en poids. L'essence test est initialement au contact de la face PE de la structure.

Essence Test	Film Monocouche PE2 (400µm)	Complexe PE2 / Liant / PVDF
Flux au TF1 (g/m <sup>2</sup> /24h)	55	<1
Flux au M15 (g/m <sup>2</sup> /24h)	50	<1

15 TF1 = 10% en volume d'éthanol dans un mélange 50/50 de toluène et d'isooctane en volume.

M15 = 15% en volume de méthanol dans un mélange 50/50 de toluène et d'isooctane en volume .

20 **Exemple 47 Tubes Coextrudés PEHD / Liant selon l'invention / PVDF utilisables comme transport d'essences ou autres fluides :**

On réalise un tube multicouche de diamètre intérieur 6 mm et de diamètre extérieur 8 mm : couche externe PE2 (750 µm) / Liant selon l'invention (50 µm) / couche interne PVDF (150 µm) - soit environ 1 mm d'épaisseur totale - selon la technique classique de coextrusion au travers d'une filière adaptée. Le liant d'adhésion  
25 est constitué de 60 % en masse de PECI2, 27 % de PCL et 13 % de PE2. Le PVDF est un homopolymère de VF2 de fluidité 13g/10 min mesuré à 230°C sous 5 kg (norme ISO 1133) (KYNAR® 6000HD).

On teste la permanence de l'adhésion entre les couches après immersion prolongée pendant 15 jours à 23°C d'un tronçon de 100 mm de la structure multicouche  
30 définie ci-dessus dans un bocal fermé contenant de l'essence test Fuel C (Fuel C = mélange 50/50 en volume de toluène et d'isooctane) :

	Adhésion Avant Immersion	Adhésion Après Immersion
Côté PEHD	++++	+
Côté PVDF	++	+

NB on voit que les conditions opératoires de ce test sont beaucoup plus sévères que les conditions d'utilisation d'un tube multicouche pour le transport d'hydrocarbures puisque la couche de liant est exposée directement à l'essence test au niveau de la tranche du tube.

**Exemple 48 Flacons coextrudés multicouches PEHD/liant selon l'invention /PVDF/PEHD utilisables comme récipients de stockage ou réservoirs d'essences ou autres fluides**

On fabrique un flacon multicouche (4 couches) de volume 500 ml par coextrusion-soufflage au travers d'une filière adéquate.

De l'extérieur vers l'intérieur du flacon les couches sont :

PE1 externe(150  $\mu$ m)/ liant selon l'invention (50  $\mu$ m)/ PVDF (100  $\mu$ m)/ PE1 interne(200  $\mu$ m).

Le liant d'adhésion est constitué de 65 % en masse de PECI2, 26 % de PCL et 9 % de PE2. Le PVDF est un homopolymère de VF2 de fluidité 13g/10 min mesuré à 230°C sous 5 kg (norme ISO 1133) (KYNAR® 6000HD).

En l'absence de liant entre la couche interne de PE1 et de PVDF, il n'y a aucune adhésion. Grâce à la présence du liant, il existe par contre une adhésion supérieure à 2000 g/cm entre la couche externe de PE1 et celle de PVDF.

**Exemples 49 à 52**

**A) Matériaux utilisés**

Le PVDF est un homopolymère de fluidité 20 g/10 min à 230°C sous 5 kg (norme ISO 1133) (KYNAR® 9000HD).

Le liant utilisé est un mélange de 80% en masse de PECI2 et de 20% de PCL décrits précédemment.

L'élastomère vulcanisable EPDM1 est une formulation à base de terpolymère oléfinique éthylène-propylène-diène contenant 58% en masse d'éthylène et 9% de diène (Vistalon® 6630) et caractérisé par une Viscosité Mooney ML (1+4) à 125°C de 36. Cet EPDM est vulcanisé par un système classique à base de peroxyde. La formulation contient également 15% de silice comme renforçant.

L'élastomère vulcanisable EPDM2 est à base du même EPDM que la formulation EPDM1, mais le système de vulcanisation est à base de soufre. La formulation contient également 45% de noir de carbone comme renforçant.

L'élastomère thermoplastique oléfinique TPO1 est un mélange majoritaire en poids de polypropylène et d'EPDM vulcanisé (Santoprène® 10187).

**B) Obtention des complexes Elastomère / Liant / PVDF et Test de Pelage :**

A partir de 2 films monocouches de liant et de PVDF d'environ 200 µm d'épaisseur chacun, on prépare un complexe bicouche par pressage comme décrit précédemment. Une éprouvette de 100 x 40 x 4 mm est alors découpée par emporte-  
 5 pièce. Parallèlement, on découpe aussi une ébauche (100 x 40 x 4 mm) de chacun des élastomères décrits sous A dans une plaque.

Chaque multicouche Elastomère / Liant / PVDF est alors placé dans un moule de compression qui est porté à une température suffisante pendant plusieurs minutes pour assurer la fusion du liant ainsi que la vulcanisation éventuelle de l'élastomère.

10 Une éprouvette tricouche de 25 mm de largeur est alors découpée et 24 heures après, l'adhésion est testée selon la procédure décrite précédemment sur un dynamomètre à une vitesse de 50 mm / min au lieu de 200 mm / min.

**C) Tableaux des Résultats :**

Exemple	Elastomère	Liant	Conditions de Pressage	Adhésion	Remarque
49	EPDM1	PCL	180°C / 10 min	0	Adhésion nulle côté EPDM
50	EPDM1	80/20 PECI2/PCL	160°C / 20 min	++	Rupture dans l'élastomère
51	EPDM	80/20 PECI2/PCL	160°C / 20 min	++	Rupture dans le liant
52	TPO1	80/20 PECI2/PCL	180°C / 7 min	+	Rupture dans le liant



### REVENDICATIONS

1. Liant d'adhésion des polyoléfines et des polymères fluorés, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un polyester aliphatique greffé ou non, de préférence la poly (ε-caprolactone) (PCL), et au moins une polyoléfine halogénée, de préférence chlorée.

2. Liant d'adhésion selon la revendication 1, caractérisé en ce que le taux de chlore de la ou de polyoléfines chlorées est compris entre 10 et 50 % en poids.

3. Liant d'adhésion selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les monomères dont sont issus les greffons éventuels du ou des polyesters aliphatiques sont choisis parmi :

- les acides carboxyliques insaturés, leurs sels, leurs esters, leurs anhydrides,
- les produits insaturés portant des fonctions époxydées,
- les esters vinyliques,
- le styrène et ses dérivés,

et de préférence sont à base de produits insaturés portant des fonction époxydées.

4. Liant d'adhésion selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le rapport massique du ou des polyesters aliphatiques à la ou aux polyoléfines halogénées est en général compris entre 0,05 et 1,20.

5. Liant selon la revendication 4 à base de PE et/ou de PP chloré et de PCL dont le rapport massique PCL/PE et/ou de PP chloré est compris entre 0,10 et 0,45.

6. Matériaux composites comprenant l'association polyoléfine/liant tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 5/polymère fluoré tels que films, tubes, flacons, réservoirs multicouches.

7. Tubes ou réservoirs comprenant -de l'intérieur vers l'extérieur- l'association PVDF/liant tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 5/PE ou l'association PE/liant tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 5/PVDF/liant tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 5/PE.

8. Procédé de fabrication des matériaux composites de la revendication 6 par extrusion, coextrusion ou coextrusion-soufflage.

9. Procédé de fabrication selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'au moins une couche contient des matériaux rebroyés ou recyclés.

10. Utilisation des matériaux composites de la revendication 6 pour le transport et/ou le stockage d'hydrocarbures.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No  
PCT/FR 95/01641

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 B32B7/12 C09J123/28 C09J151/08 C09J167/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B32B C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB,A,2 099 436 (DAICEL CHEMICAL) 8 December 1982 see page 1, line 10 - line 31 see page 1, line 40 - line 41 ---	1,2,4,5
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 73-81084u & JP,A,73 043 180 (TOYO SPINNING) see abstract ---	1,2,4,5
A	---	3,6-10
X	US,A,3 576 778 (I.J.DAVIS) 27 April 1971 see column 1, line 59 - column 2, line 16 -----	1,2,4,5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 March 1996

Date of mailing of the international search report

25.04.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmidt, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 95/01641

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-2099436	08-12-82	JP-A- 57200449	08-12-82
		JP-B- 1007106	07-02-89
		JP-C- 1524559	12-10-89
		JP-A- 57200450	08-12-82
		DE-A- 3220324	30-12-82
		GB-A, B 2140430	28-11-84
		US-A- 4511687	16-04-85
-----			
US-A-3576778	27-04-71	NONE	
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: Internationale No  
PCT/FR 95/01641

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 B32B7/12 C09J123/28 C09J151/08 C09J167/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE:

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 B32B C09J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB,A,2 099 436 (DAICEL CHEMICAL) 8 Décembre 1982 voir page 1, ligne 10 - ligne 31 voir page 1, ligne 40 - ligne 41 ---	1,2,4,5
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 73-81084u & JP,A,73 043 180 (TOYO SPINNING)	1,2,4,5
A	voir abrégé ---	3,6-10
X	US,A,3 576 778 (I.J.DAVIS) 27 Avril 1971 voir colonne 1, ligne 59 - colonne 2, ligne 16 -----	1,2,4,5

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (celle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

25 Mars 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

2 5. 04. 96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Palenlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Schmidt, H

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den : Internationale No

PCT/FR 95/01641

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB-A-2099436	08-12-82	JP-A- 57200449	08-12-82
		JP-B- 1007106	07-02-89
		JP-C- 1524559	12-10-89
		JP-A- 57200450	08-12-82
		DE-A- 3220324	30-12-82
		GB-A,B 2140430	28-11-84
		US-A- 4511687	16-04-85
-----			
US-A-3576778	27-04-71	AUCUN	
-----			

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**